

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-206044

(P2002-206044A)

(43) 公開日 平成14年7月26日 (2002.7.26)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード* (参考)
C 0 8 L 51/04		C 0 8 L 51/04	4 F 1 0 0
B 3 2 B 25/08		B 3 2 B 25/08	4 J 0 0 2
	27/30		Z
C 0 8 K 3/40		C 0 8 K 3/40	
	7/14		7/14
審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 9 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2001-3484(P2001-3484)

(22) 出願日 平成13年1月11日 (2001.1.11)

(71) 出願人 500199479

エー・アンド・エムスチレン株式会社
東京都文京区小石川1丁目4番1号

(72) 発明者 鳴下 竜児

東京都文京区小石川一丁目4番1号 エ
ー・アンド・エムスチレン株式会社内

(74) 代理人 100108693

弁理士 鳴井 義夫 (外3名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 多層成形用樹脂組成物及び多層成形品

(57) 【要約】

【課題】 剛性、温度変化に対する寸法安定性、耐衝撃性及び耐熱変形性に優れ、又接着剤なしで耐候性組成物 (A E S) との優れた接着性が得られ、成形品表面外観も良好であり、熱収縮による変形が少なく、耐衝撃性に優れた多層成形用樹脂組成物、および該組成物を基材として耐候性組成物 (A E S) を被覆してなる多層成形体を提供すること。

【解決手段】 ゴム状弾性体に芳香族ビニル単量体、メチルメタクリレート及びメチルメタクリレートを含まないアルキル (メタ) アクリレートを含む単量体をグラフト重合させて得られるグラフト重合体、あるいは該グラフト重合体とそれら単量体を主体として含む共重合体との混合物からなる熱可塑性樹脂 (A) 85乃至95重量%及びガラス繊維5乃至15重量% (又はガラス繊維4.5乃至14.5重量%及び平均粒径1乃至20 μ m の微粉碎ガラス0.5乃至10重量%) からなることを特徴とする多層成形用樹脂組成物、および該組成物を基材として耐候性組成物 (A E S) を被覆してなる多層成形体。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ゴム状弾性体に芳香族ビニル単量体、メチルメタクリレート及びメチルメタクリレートを含まないアルキル（メタ）アクリレートを含む単量体をグラフト重合させて得られるグラフト重合体、あるいは該グラフト重合体と芳香族ビニル単量体、メチルメタクリレート及びメチルメタクリレートを含まないアルキル（メタ）アクリレートを含む単量体を共重合させて得られる共重合体との混合物からなる熱可塑性樹脂（A）85乃至95重量%及びガラス繊維5乃至15重量%からなることを特徴とする多層成形用樹脂組成物。

【請求項2】 請求項1記載の多層成形用樹脂組成物からなる成形品を基材とし、その基材の一部あるいは全体を、共役ジエンを含まないゴム状弾性体に芳香族ビニル単量体及び不飽和ニトリル単量体を含む単量体をグラフト重合させて得られるグラフト重合体、あるいは該グラフト重合体と芳香族ビニル単量体及び不飽和ニトリル単量体を含む単量体を共重合させて得られる共重合体との混合物からなる熱可塑性樹脂（B）を主体とする高耐候性樹脂組成物で被覆してなることを特徴とする多層成形品。

【請求項3】 請求項2記載の多層成形品からなることを特徴とする雨樋。

【請求項4】 ゴム状弾性体に芳香族ビニル単量体、メチルメタクリレート及びメチルメタクリレートを含まないアルキル（メタ）アクリレートを含む単量体をグラフト重合させて得られるグラフト重合体、あるいは該グラフト重合体と芳香族ビニル単量体、メチルメタクリレート及びメチルメタクリレートを含まないアルキル（メタ）アクリレートを含む単量体を共重合させて得られる共重合体との混合物からなる熱可塑性樹脂（A）85乃至95重量%、ガラス繊維4.5乃至14.5重量%及び平均粒径1乃至20 μ mの微粉碎ガラス0.5乃至10重量%からなることを特徴とする多層成形用樹脂組成物。

【請求項5】 請求項4記載の多層成形用樹脂組成物からなる成形品を基材とし、その基材の一部あるいは全体を、共役ジエンを含まないゴム状弾性体に芳香族ビニル単量体及び不飽和ニトリル単量体を含む単量体をグラフト重合させて得られるグラフト重合体、あるいは該グラフト重合体と芳香族ビニル単量体及び不飽和ニトリル単量体を含む単量体を共重合させて得られる共重合体との混合物からなる熱可塑性樹脂（B）を主体とする高耐候性樹脂組成物で被覆してなることを特徴とする多層成形品。

【請求項6】 請求項5記載の多層成形品からなることを特徴とする雨樋。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、熱伸縮による変形

が少なく、耐衝撃性に優れ、且つ耐候性に優れた合成樹脂製品を得ることができる多層成形用樹脂組成物及びこれを基材とし、高耐候性樹脂組成物で被覆してなる多層成形品に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 合成樹脂はその特性を生かし数多くの産業分野に使用されている。更に、一つの、高度の使用形態として、多層成形用材料と多層成形技術を駆使した多層成形品でもって、厳しい要求性能に対応して、その使用分野を拡大している。かかる多層成形品の一例として、雨樋がある。この分野においては、かつて雨樋の材料であった金属の有するいろいろな問題に対応して、合成樹脂を材料とする雨樋が多用されるに至った。合成樹脂として、雨樋に適した物性のバランス、成形加工性の点からポリ塩化ビニルが多用されてきた。特開昭56-146554号公報には、ポリ塩化ビニルを用いた雨樋について開示している。更にポリ塩化ビニルの乏しい耐候性を補うために他の合成樹脂で被覆した多層成形雨樋について開示している。この様に多層成形品の基材にポリ塩化ビニルを使用する場合が多かった。しかし、ポリ塩化ビニルは現場施工時に発生する端材を処分する時、ダイオキシン発生の懸念から焼却できず、ポリ塩化ビニルを用いた施工工事に支障をきたしている。そのようなことから、建築業界においてはポリ塩化ビニルに代わる、焼却時ダイオキシン発生の懸念のない多層成形用材料の出現を待ち望んでいた。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 従来多用されたポリ塩化ビニルに代えて、多層成形用材料として用いることが出来る為には、幾つかの実用物性を備える必要がある。備えるべき実用物性としては、剛性、温度に対する寸法安定性、耐熱変形性、耐衝撃性等がある。更に望むらくは、多層を形成する合成樹脂間の界面強度を、接着剤を用いず達成することである。かかる多層成形用樹脂組成物を開発する事、実現することが、本発明の課題である。

【0004】

【課題を解決するための手段】 本発明者はかかる課題達成の為、鋭意検討の結果本発明に到達したのである。本発明はゴム状弾性体に芳香族ビニル単量体、メチルメタクリレート及びメチルメタクリレートを含まないアルキル（メタ）アクリレートを含む単量体をグラフト重合させて得られるグラフト重合体、あるいは該グラフト重合体と芳香族ビニル単量体、メチルメタクリレート及びメチルメタクリレートを含まないアルキル（メタ）アクリレートを含む単量体を共重合させて得られる共重合体との混合物からなる熱可塑性樹脂（A）85乃至95重量%及びガラス繊維5乃至15重量%からなることを特徴とする多層成形用樹脂組成物である。また該多層成形用樹脂組成物からなる成形品を基材とし、その基材の一部

あるいは全体を、共役ジエンを含まないゴム状弾性体に芳香族ビニル単量体及び不飽和ニトリル単量体を含む単量体をグラフト重合させて得られるグラフト重合体、あるいは該グラフト重合体と芳香族ビニル単量体及び不飽和ニトリル単量体を含む単量体を共重合させて得られる共重合体との混合物からなる熱可塑性樹脂 (B) を被覆してなることを特徴とする多層成形品である。

【0005】さらにまた、本発明は該熱可塑性樹脂

(A) 85乃至95重量%、ガラス繊維4.5乃至14.5重量%及び平均粒径1乃至20 μ mの微粉碎ガラス0.5乃至10重量%からなることを特徴とする多層成形用樹脂組成物であり、該多層成形用樹脂組成物からなる成形品を基材とし、その基材の一部あるいは全体を熱可塑性樹脂 (B) で被覆してなることを特徴とする多層成形品である。本発明の多層成形用樹脂組成物の構成成分である熱可塑性樹脂 (A) は、ゴム状弾性体を分散粒子成分として含有する共重合した熱可塑性樹脂に於いて、連続相の構成単位が、芳香族ビニル単量体、メチルメタクリレート及びメチルメタクリレートを含まないアルキル (メタ) アクリレート、更に必要に応じてこれらと共重合可能な他の単量体からなることを特徴とする。かかる、熱可塑性樹脂 (A) を構成成分とする事により、剛性、温度に対する寸法安定性、耐熱変形性、耐衝撃性、成形加工性、被覆材である高耐候性樹脂組成物との接着性に優れた、本発明の多層成形用樹脂組成物を実現する事ができたのである。

【0006】以下、本発明における熱可塑性樹脂 (A) を詳細に説明する。まず、連続相を形成する構成単位について説明する。芳香族ビニル単量体としては、スチレン、 α -メチルスチレン、p-メチルスチレン、ビニルトルエン、クロルスチレン等が挙げられる。好ましくは、スチレンである。これら芳香族ビニル単量体は、1種単独で又は2種以上を混合して使用される。芳香族ビニル単量体の量は20乃至70重量%、好ましくは30乃至65重量%である。20重量%未満では熱可塑性樹脂 (A) のガラス繊維、微粉碎ガラスとの溶融混練が難しくなり、また多層成形用樹脂組成物の成形加工性が悪く好ましくない。一方、70重量%を越えると樹脂組成物 (A) のガラス繊維、微粉碎ガラスとの濡れが悪く、また多層成形用樹脂組成物の高耐候性樹脂組成物との接着性が悪く好ましくない。メチルメタクリレートの量は29.5乃至79.5重量%の範囲である。好ましくは30乃至70重量%である。29.5重量%未満では、熱可塑性樹脂 (A) のガラス繊維、微粉碎ガラスとの濡れが悪く、また多層成形用樹脂組成物の高耐候性樹脂組成物との接着性が悪く好ましくない。一方、79.5重量%を越える範囲では、多層成形用樹脂組成物の成形加工性が悪く好ましくない。

【0007】メチルメタクリレートを含まないアルキル (メタ) アクリレートとしては、メチルアクリレート、

エチルアクリレート、プロピルアクリレート、ブチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、ブチルメタクリレート等が挙げられる。これらメチルメタクリレートを含まないアルキル (メタ) アクリレートは、1種単独で又は2種以上を混合して使用される。メチルメタクリレートを含まないアルキル (メタ) アクリレートの量は0.5乃至20重量%の範囲である。好ましくは2乃至17重量%の範囲である。20重量%を越える場合は、熱可塑性樹脂 (A) のガラス繊維、微粉碎ガラスとの溶融混練が難しくなり好ましくない。又、0.5重量%未満の場合は、多層成形用樹脂組成物の強度が低く好ましくない。更に、芳香族ビニル単量体、メチルメタクリレート及びメチルメタクリレートを含まないアルキル (メタ) アクリレートと複合可能な他の構成単位単量体としては、アクリル酸、メタクリル酸などの (メタ) アクリル酸類、アクリロニトリル、メタアクリロニトリルなどの不飽和ニトリル単量体等が挙げられる。

【0008】構成単位である芳香族ビニル単量体、メチルメタクリレート及びメチルメタクリレートを含まないアルキル (メタ) アクリレートの重量%は、以下の方法で測定する。熱可塑性樹脂 (A) をメチルエチルケトンに溶解後、メタノールを加える。遠心分離機で20,000rpmで30分処理した後、沈殿物と上澄み液に分離する。上澄み液に多量のメタノールを加え、共重合した熱可塑性樹脂の連続相を沈澱させる。この沈澱物を50℃、10mmHgの減圧下で乾燥する。このようにして得られたサンプルを用いて、日本分光 (株) 製、FT-NMR, JNM-G400を用いて、以下に記す測定条件で ^1H を測定する。

【0009】(^1H の測定条件)

パルス幅=8.4 μ s

データーポイント=16384

繰り返し時間=7.559sec

ADコンバーター=16bit

積算回数=1000

サンプル濃度=10wt%

溶媒=1, 1, 2, 2-テトラクロロエタン-(d2)

サンプル管=5mm

測定温度=120℃

【0010】構成単位、芳香族ビニル単量体のフェニル基の水素に由来するピークが6.2~7.4ppmに現れる。構成単位、メチルメタクリレートの水素に由来するピークが3.4~3.8ppmに現れる。又、構成単位、メチルメタクリレート及びメチルメタクリレートを含まないアルキル (メタ) アクリレートのメチル基の水素に由来するピークが0.2~1.1ppmに現れる。ピーク分離操作を行ってピーク面積比より構成単位、芳香族ビニル単量体、メチルメタクリレート及びメチルメタクリレートを含まないアルキル (メタ) アクリレート (メチルメタクリレートは除く) の重量%を求める。上

記構成単位よりなる連続相の重合度は特に限定されるものではないが、多層成形用樹脂組成物の成形加工性を考慮して、25℃における10重量%トルエン溶液の粘度で15乃至80cpの領域で、より好ましくは20乃至70cpの領域で設定することが出来る。なお、上記の重合度の尺度である10重量%トルエン溶液の粘度は、オストワルドキャノンフェンスケ粘度管#350を用いて25℃の恒温槽で測定する。

【0011】次に、分散相の主成分たるゴム状弾性体について説明する。かかるゴム状弾性体としては、常温でゴムの性質を示すものであればよく、具体的にはポリブタジエン、スチレン-ブタジエン共重合ゴム、アクリロニトリル-ブタジエン共重合ゴム、ポリアクリル酸ブチル等のアクリル系ゴム、ポリイソブレン、ポリクロロブレン、スチレン-ブタジエンブロック共重合ゴム等のブロック共重合体およびそれらの水素添加物等を使用することができる。これらの重合体の中で、好ましくは、ポリブタジエン、スチレン-ブタジエン共重合ゴム、スチレン-ブタジエンブロック共重合ゴムおよびそれらの水素添加物等が挙げられる。ここでゴム状弾性体の分子量や分岐度等は限定されるものではない。

【0012】分散相の平均粒子径は特に限定されるものではないが、0.1乃至2.0μmの範囲であることが好ましく、より好ましくは0.2乃至1.5μmの範囲である。平均粒子径が0.1μm未満の時は多層成形用樹脂組成物の耐衝撃性が不足する傾向になる。一方、平均粒子径が2.0μmを越える場合は弾性率が低くなる傾向になる。本発明で言う分散相の平均粒子径は特に断らない限り、分散粒子の数平均粒子径を意味する。分散粒子の平均粒子径は樹脂の超薄切片法による透過型電子顕微鏡拡大写真10,000倍を撮影し、写真中の分散粒子約1000乃至2000個の粒子径を測定し、次式により求めたものである。

分散粒子の平均粒子径 = $\sum D_i / n$

D_i = i 番目の粒子径

n = 測定した粒子の数

なお、電子顕微鏡写真に映った分散粒子は完全な円形ではないので、粒子径の測定は粒子の長軸(a)と短軸

(b)の長さの測定値を用いて次式により算出する。

粒子径 = $\{ (a) + (b) \} / 2$

【0013】本発明における熱可塑性樹脂(A)中のゴム状弾性体の量は1乃至20重量%である。好ましくは1乃至15重量%である。ゴム状弾性体の量が1重量%未満の時は多層成形用樹脂組成物の耐衝撃性が低く好ましくない。又、20重量%を越える場合は多層成形用樹脂組成物の線膨張係数が高く、かつ、弾性率が低く好ましくない。ゴム状弾性体の量は、重合時に目標とする量になるように原材料、重合率を調整することにより達成できるが、別々に重合した高濃度のゴム状弾性体を含むグラフト重合体とゴム状弾性体を含まない共重合体と混

合することによっても達成できる。但し、本発明の構成要件を全て満たすことは当然のことである。

【0014】上記した熱可塑性樹脂(A)におけるグラフト重合体は、ゴム状弾性体の存在下に、芳香族ビニル単量体、メチルメタクリレート及びメチルメタクリレートを含まないアルキル(メタ)アクリレートを含む単量体をグラフト重合させて得ることができる。芳香族ビニル単量体、メチルメタクリレート及びメチルメタクリレートを含まないアルキル(メタ)アクリレートを含む単量体に加えて、必要に応じてこれらと共重合可能な他の単量体を併せて使用することができる。熱可塑性樹脂

(A)は、ゴム状弾性体に芳香族ビニル単量体、メチルメタクリレート及びメチルメタクリレートを含まないアルキル(メタ)アクリレートを含む単量体をグラフト重合させて得られるグラフト重合体のみからなる場合と、該グラフト重合体と芳香族ビニル単量体、メチルメタクリレート及びメチルメタクリレートを含まないアルキル(メタ)アクリレートを含む単量体を共重合させて得られる共重合体との混合物からなる場合とがある。

【0015】芳香族ビニル単量体、メチルメタクリレート及びメチルメタクリレートを含まないアルキル(メタ)アクリレートを含む単量体を共重合させて得られる共重合体は、グラフト重合体を製造する過程で生成したものであったり、あるいはグラフト重合体の製造とは別の過程で製造したものであってもよい。ゴム状弾性体の割合の高いグラフト重合体をまず製造し、その後、芳香族ビニル単量体およびメチルメタクリレート及びメチルメタクリレートを含まないアルキル(メタ)アクリレートを含む単量体からなる共重合体を混合して熱可塑性樹脂(A)としてもよい。グラフト重合体及び共重合体の製造方法としては、特に限定はされず、乳化重合、懸濁重合、塊状重合、溶液重合、およびこれらの重合法の組み合わせ等の方法がある。

【0016】本発明における熱可塑性樹脂(A)中の芳香族ビニル単量体、メチルメタクリレート及びメチルメタクリレートを含まないアルキル(メタ)アクリレートを含む単量体、重合溶媒の総量は0.15重量%以下、好ましくは0.1重量%以下である。0.15重量%を越える場合は環境衛生上好ましくない。又、これら三種の単量体から作られる二量体、三量体の総量は0.8重量%以下、好ましくは0.7重量%以下、より好ましくは0.6重量%以下である。これら低分子量化合物の総量が0.8重量%を越える場合は成形加工時に金型付着物の原因となり好ましくない。一方、本発明における熱可塑性樹脂(A)には合成樹脂に用いられる種々の添加剤、例えば酸化防止剤、滑剤、可塑剤、着色剤、帯電防止剤、ポリジメチルシロキサン等のシリコン類等が添加されていても良い。

【0017】本発明における熱可塑性樹脂(A)を得るには、ゴム補強ポリスチレン(以下HIPSと称す)の

製造で多用されている方法を用いることが出来る。例えば、ゴム状弾性体をスチレン単量体、メチルメタクリレート及びメチルメタクリレートを含まないアルキル（メタ）アクリレート、重合溶媒及び重合開始剤からなる原料溶液に溶解し、このゴム状弾性体が溶解した原料溶液を攪拌機付反応機に供給し重合を行う。この時、重合溶媒としてエチルベンゼン、トルエン、キシレン等を用いることが可能である。又、重合開始剤として有機過酸化物を用いることが可能である。

【0018】重合方法はHIPSの製法で常用されている塊状重合法、溶液重合法が用いられる。又、回分式重合法、連続式重合法いずれの方法も用いることができる。分散粒子の粒子径の制御は一般的に行われている方法、攪拌羽根の回転数を変化させることにより制御する。又、必要に応じて重合途中に単量体を添加するか、あるいは連続的に追添加する。重合開始剤を途中添加してもよい。反応機を出た重合溶液は回収装置に導かれる。回収装置はHIPSの製造で常用されている装置、例えばフラッシュタンクシステム、多段ベント付き押出機等を用いることができる。操作条件もHIPSの製造と同等の条件を用いることが出来る。未反応単量体及び重合溶媒を回収する前又は後の任意の段階で、前記したHIPSに慣用の種々の添加剤を添加できる。

【0019】引き続き、本発明の多層成形用樹脂組成物の他の構成成分であるガラス繊維及び微粉碎ガラスを詳細に説明する。本発明におけるガラス繊維は、ガラス熔融炉から繊維状に引き出され、バインダーが塗布された後所定の長さカットされたものである。ガラス繊維のガラスの種類としては、Aガラス（一般用アルカリガラス）、Cガラス（化学用耐酸ガラス）、Dガラス（低密度ガラス）、Eガラス（ホウ珪酸ガラス）、Sガラス（高密度ガラス）、YM-31A（高弾性ガラス）等がある。

【0020】又、本発明における微粉碎ガラスは、ガラス又はガラス繊維を粉碎し、篩い分けして得られるものである。微粉碎ガラス又はガラス繊維のガラスの種類としては、Aガラス（一般用アルカリガラス）、Cガラス（化学用耐酸ガラス）、Dガラス（低密度ガラス）、Eガラス（ホウ珪酸ガラス）、Sガラス（高密度ガラス）、YM-31A（高弾性ガラス）等がある。微粉碎ガラスの平均粒子径は1乃至20 μ m、好ましくは2乃至20 μ mである。1 μ m未満のものは工業的に入手が困難であり、一方、20 μ mを越えるものは成形品表面外観が悪くなり好ましくない。本発明の多層成形用樹脂組成物を構成するガラス繊維の量は、ガラス繊維が単独で配合される場合、5乃至15重量%、好ましくは5乃至13重量%である。5重量%より低いと、多層成形用樹脂組成物の線膨張係数が高く好ましくない。又、15重量%を越えると成形品表面外観が悪く好ましくない。

【0021】もう一つの本発明の多層成形用樹脂組成物

である、ガラス繊維と微粉碎ガラスが複合して配合される場合、ガラス繊維の量は4.5乃至14.5重量%、好ましくは4.5乃至12重量%、微粉碎ガラスの量は0.5乃至10重量%、好ましくは3乃至10重量%である。微粉碎ガラスを配合する利点は成形品表面外観の良さにある。ガラス繊維と微粉碎ガラスを併用することにより、多層成形用樹脂組成物の成形品表面外観と線膨張係数とのバランスがより優れて好ましい。微粉碎ガラスの量も10重量%を越えると、多層成形用樹脂組成物成形品表面外観は良いものの線膨張係数が高めになり、好ましくない。

【0022】本発明の多層成形用樹脂組成物は熱可塑性樹脂（A）とガラス繊維又はガラス繊維及び微粉碎ガラスとを熔融混練することによって得られる。熔融混練する方法は特に制約がなく、公知の方法を用いることができる。例えば単軸押出機、二軸押出機、加圧ニーダー、バンバリーミキサー等が公知であるが、単軸押出機、二軸押出機が好ましく用いられる。共重合した熱可塑性樹脂をホッパーフィーダーから押出機に供給し、ガラス繊維又はガラス繊維及び微粉碎ガラスをスクリーフィーダーで押出機の中に供給する方法がさらに好ましく用いられる。本発明はまた、上記の多層成形用樹脂組成物からなる成形品を基材とし、その一部あるいは全体を高耐候性樹脂組成物で被覆してなる多層成形品である。

【0023】本発明における該成形品基材の一部あるいは全体を被覆する高耐候性樹脂組成物は、共役ジエンを含まないゴム状弾性体に芳香族ビニル単量体及び不飽和ニトリル単量体を含む単量体をグラフト重合させて得られるグラフト重合体、あるいは該グラフト重合体と芳香族ビニル単量体及び不飽和ニトリル単量体を含む単量体を共重合させて得られる共重合体との混合物からなる熱可塑性樹脂（B）を主体とする。共役ジエンを含まないゴム状弾性体としては、エチレン- α -オレフィン系共重合体、エチレン- α -オレフィン-ポリエン共重合体、シリコン系ゴム及びポリアクリル酸ブチル等のアクリル系ゴムがあるが、好ましくはエチレン- α -オレフィン系共重合体及び又はエチレン- α -オレフィン-ポリエン共重合体である（エチレン- α -オレフィン系共重合体及び／又はエチレン- α -オレフィン-ポリエン共重合体を用いた前記熱可塑性樹脂（B）を以下AESと称す）。

【0024】エチレン- α -オレフィン系共重合体、エチレン- α -オレフィン-ポリエン共重合体における α -オレフィンは、炭素数3~20の不飽和炭化水素化合物であり、具体例としては、プロピレン、ブテン-1、ペンテン-1、ヘキセン-1、ヘプテン-1、4-メチルブテン-1などが挙げられる。また、エチレン- α -オレフィン-ポリエン共重合体の不飽和基は、ヨウ素価に換算して4~40の範囲が好ましい。用いられるジエンの種類は、アルケニルノルボルネン類、環状ジエン

類、脂肪族ジエン類であり、好ましくは5-エチリデン-2-ノルボルネン、ジシクロペンタジエンである。以上のゴム状弾性体は、1種単独で又は2種以上を混合して使用される。芳香族ビニル単量体、不飽和ニトリル単量体及びこれらと共重合可能な他の単量体としてアルキル(メタ)アクリレート(メチルメタクリレートを含む)、(メタ)アクリル酸類は前出のものが用いられ、それぞれ一種以上を混合して使用される。

【0025】本発明における高耐候性樹脂組成物は、熱可塑性樹脂(B)と紫外線吸収剤、光安定剤、酸化防止剤、滑剤、可塑剤、着色剤、帯電防止剤、ポリジメチルシロキサン等のシリコン類等の添加剤とからなる。多層成形用樹脂組成物からなる成形品を基材とし、その基材の一部あるいは全体を高耐候性樹脂組成物で被覆してなる多層成形品の製造方法は、合成樹脂の多層成形品の製造に一般的に用いられている公知の方法、例えば射出成形、ブロー成形、押出成形、圧縮成形等を用いることができる。射出成形の場合は複数の射出ユニットを備えた成形機による多色成形等の手法がある。押出成形の場合は基材を押し出す主押出機と被覆材を押し出す副押出機を備えた設備による多層成形等の手法がある。なかん

ずく押出成形法が本発明の特徴を発揮して好ましい。

【0026】本発明によれば、多層成形用樹脂組成物と高耐候性樹脂組成物を溶融時接合するだけで充分な界面接着力を有する多層成形品が得られる。つまり本発明においては、多層成形品を得る場合に、通常用いる接着剤を必要としないのである。このことも本発明の大きな特徴である。本発明の多層成形品は、熱伸縮による変形が少なく、耐衝撃性、耐候性に優れ、外回り建材としての高い実用性に特徴がある。多層成形品の形状、用途については特に制限はないが、上記特徴を生かし雨樋の他、破風、胴差、エアコンダクト化粧カバー、竹垣、フェンス、ラティス、プランター等にも好適に用いられる。特に雨樋においては軒樋、豎樋といった長尺物だけでなく、漏斗、曲がり、止まり等の役物にも用いることができる。

【0027】

【発明の実施の形態】以下、実施例を挙げて本発明をさらに説明するが、本発明はその要旨を越えない限り、以下の実施例に限定されるものではない。なお、実施例中の物性測定の方法は以下のとおりである。

曲げ弾性率：試験片は、射出成形により作成した。測定は、ASTMD 790に準拠しておこなった。

線膨張係数：試験片は、射出成形、切り出しにより作成した。測定前にアニーリング(80℃、3min)を行った。測定は、パーキンエルマー(株)製、TMAを用いた。-20℃から90℃まで、昇温速度5℃/minで行った。

【0028】アイゾット衝撃値：試験片は、射出成形、ノッチ加工により作成した。測定は、ASTMD 256

に準拠しておこなった。

耐熱変形性：試験片は、40mm異型押出機を用い、幅40mm、厚さ2mmの平板を押出成形する事により作成した。スパン5.0cmで拘束して-30℃~70℃の冷熱サイクルを与えた後、変形を目視により、測定した。

O；変化なし X；変形あり

【0029】AES接着性：多層押出成形用樹脂組成物の試験片は、40mm異型押出機を用い、幅40mm、厚さ2mmの平板を押出成形する事により作成した。AESの試験片は、20mmシート押出機を用い、厚さ0.3mmのAESシートを押出成形する事により作成した。多層押出成形用樹脂組成物の試験片(平板)の上にAESの試験片(シート)重ね、コンプレッション成形機を用い、加熱圧縮(150℃、30sec)する事により熱融着させた後、冷却した。状態調節(23℃、24hrs)した後、AESのシートを多層押出成形用樹脂組成物の平板から剥離する測定を行った。

O；界面剥離しない X；界面剥離する表面外

観：試験片は、40mm異型押出機を用い、幅40mm、厚さ2mmの平板を押出成形する事により作成した。昼間の室内で、60cm離れた平板の表面を目視にて測定した。

O；平滑で奇麗 X；凸凹で醜い

【0030】＜熱可塑性樹脂(A)の製造＞

(熱可塑性樹脂(A)-1)攪拌機を備えた反応機2基を直列連結し、その後に二段ベント付き二軸押出機を配置した重合装置を用いて熱可塑性樹脂(A)を製造した。スチレン46重量部、メチルメタクリレート38.5重量部、ブチルアクリレート6重量部、ゴム状弾性体としてスチレン含有量が35重量%であるスチレン-ブタジエンブロック共重合ゴム9.5重量部、エチルベンゼン2.8重量部、1,1ビス(t-ブチルパーオキシ)シクロヘキサノール0.01重量部からなる原料溶液を反応機に供給し、130℃、150℃の重合温度で反応液の固形分が80重量%になるまで重合した。得られた熱可塑性樹脂(A)の連続相の構成単位、即ち芳香族ビニル単量体、メチルメタクリレート及びメチルメタクリレートを含まないアルキル(メタ)アクリレートはそれぞれ、54重量%、41重量%及び5重量%であった。又、熱可塑性樹脂(A)中のゴム状弾性体の量は計算上12重量%である。

【0031】＜熱可塑性樹脂(A)の製造＞

(熱可塑性樹脂(A)-2)攪拌機を備えた反応機2基を直列連結し、その後に二段ベント付き二軸押出機を配置した重合装置を用いて熱可塑性樹脂(A)を製造した。スチレン45重量部、メチルメタクリレート40重量部、ブチルアクリレート6重量部、ゴム状弾性体としてスチレン含有量が30重量%であるスチレン-ブタジエンブロック共重合ゴム9重量部、エチルベンゼン2.

8重量部、1, 1ビス(ｔ-ブチルパーオキシ)シクロヘキサン0.01重量部からなる原料溶液を反応機に供給し、130℃、150℃の重合温度で反応液の固形分が80重量%になるまで重合した。得られた熱可塑性樹脂(A)の連続相の構成単位、芳香族ビニル単量体、メチルメタクリレート及びメチルメタクリレートを含まないアルキル(メタ)アクリレートはそれぞれ、50重量%、43重量%及び7重量%であった。又、熱可塑性樹脂(A)中のゴム状弾性体の量は計算上11重量%である。

【0032】(実施例1~6)、(比較例1~8)

次の表1、表2に示す割合で、熱可塑性樹脂(A)等の合成樹脂とガラス繊維等の充填材を計量、混合し、40mm単軸押出機で熔融混練、造粒した。実施例及び比較例で用いたガラス繊維は、日本板硝子(株)製、チョブドストランド、RES03-TP14である。実施例5*

塩化ビニル樹脂：中央塩ビ(株)製、P1000	81重量部
可塑剤：花王(株)製、ビニサイザー80	2.4重量部
強化剤：三菱レイヨン(株)製、メタブレンC323A	14重量部
安定剤：三共有機合成(株)製、StannBMN	2.6重量部

比較例4で用いた炭カルは、竹原化学(株)製、炭酸カルシウムである。比較例5及び比較例6で用いたタルクは、関東ベントナイト鉱業(株)製、SP-GBである。

【0035】物性測定結果を(表1、表2)に示す。表1に示す実施例1乃至6は、請求の範囲に示す、熱可塑性樹脂(A)、ガラス繊維及び微粉碎ガラスからなる多層成形用樹脂組成物であり、高い曲げ弾性率、小さい線膨張係数及び高いアイゾット衝撃強度を併せもち、且つ耐熱変形性、AESとの接着性及び成形品表面外観に優れる。

【0036】表2に示す比較例1及び2は、本発明における、熱可塑性樹脂(A)に代えて、代表的な汎用合成樹脂であるHIPS、PPをそれぞれ用いた樹脂組成物である。比較例1はAESとの接着性が不良である。比較例2は曲げ弾性率、線膨張係数及びAESとの接着性が本発明の目的に照らし不十分である。表2に示す比較例3はPPと多量のガラス繊維からなる樹脂組成物である。曲げ弾性率、線膨張係数及びアイゾット衝撃強度には満足できるが、AESとの接着性及び成形品表面外観が不良で満足できない。表2に示す比較例4は雨樋材料として多用されてきたPVC系樹脂組成物である。耐熱変形性が低く、又前記したように、廃棄処分における焼却問題があり好ましくない。表2に示す比較例5及び6は、本発明多層成形用樹脂組成物の構成成分、ガラス繊維及び微粉碎ガラスに代えて、汎用の充填材であるタルクを用いた樹脂組成物である。いずれも、小さい線膨張係数と高いアイゾット衝撃強度を併せ持つ事が出来ないことを示している。表2に示す比較例7は本発明の多層成形用樹脂組成物の構成成分であるガラス繊維及び微粉※50

* 及び実施例6で用いた微粉碎ガラスは、日本板硝子(株)製、アモルクリン、P-10である。

【0033】実施例及び比較例で用いたAES(エチレン- α -オレフィン系共重合体及び/又はエチレン- α -オレフィン-ポリエン共重合体を用いた前記熱可塑性樹脂(B))は、テクノポリマー(株)製、テクノAES、W210である。比較例1で用いたHIPS(共役ジエン系ゴム粒子を分散相とし芳香族ビニル単量体のみからなる重合体を連続相とする熱可塑性樹脂)は、エー・アンド・エムスチレン(株)製、A&Mポリスチレン、475Dである。比較例2及び比較例3で用いたPPは、日本ポリケム(株)製、ノバテックPP、EA8である。

【0034】比較例4に記載するPVCは、下記の配合物である。

※ 砕ガラスを含有しない樹脂組成物である。曲げ弾性率が低く、線膨張係数が大きく満足できるものではない。表2に示す比較例8は請求の範囲を外れた、ガラス繊維含有量の多い樹脂組成物である。成形品表面外観が不良である。

【0037】上記したように、本発明の多層成形用樹脂組成物は剛性、温度変化に対する寸法安定性、耐衝撃性及び耐熱変形性に優れ、又接着剤なしでAESとの優れた接着性が得られ、成形品表面外観も良好である。したがって、本発明の多層成形品は上記特性に加え優れた耐候性を有し、雨樋を代表とする外回り建材に好適に用いられる。

【0038】

【表1】

表 1

【0039】
【表 2】

		実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6
組成物配合	単位						
合成樹脂	重量%	樹脂-1*	95 樹脂-1*	90 樹脂-1*	85 樹脂-2*	90 樹脂-1*	85 樹脂-1*
充填材	重量%	ガラス繊維	5 ガラス繊維	10 ガラス繊維	15 ガラス繊維	10 ガラス繊維	5 ガラス繊維
						微粉砕ガラス	10 微粉砕ガラス
物性測定結果	単位						
曲げ弾性率	MPa	3,200	4,000	4,700	4,000	4,200	4,500
線膨張係数	/°C	7.0×10 ⁻⁵	5.8×10 ⁻⁵	5.0×10 ⁻⁵	5.8×10 ⁻⁵	5.4×10 ⁻⁵	5.1×10 ⁻⁵
アイソット衝撃値	J/m	55	49	46	48	51	48
耐熱変形性	-	○	○	○	○	○	○
AES接着性	-	○	○	○	○	○	○
表面外観	-	○	○	△	○	○	○

(註) 樹脂-1* : 熱可塑性樹脂(A)-1

(註) 樹脂-2* : 熱可塑性樹脂(A)-2

表 2

		比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5	比較例 6	比較例 7	比較例 8
組成物配合	単位								
合成樹脂	重量%	HIPS	90 PP	90 PP	80 PVC	85 樹脂-1*	90 樹脂-1*	80 樹脂-1*	75 樹脂-1*
充填材	重量%	ガラス繊維	10 ガラス繊維	10 ガラス繊維	20 炭カル	15 タルク	10 タルク	20 ガラス繊維	25 ガラス繊維
物性測定結果	単位								
曲げ弾性率	Mpa	3,600	2,700	4,100	3,300	3,300	4,400	2,500	6,000
線膨張係数	/°C	5.8×10 ⁻⁵	7.8×10 ⁻⁵	5.0×10 ⁻⁵	6.7×10 ⁻⁵	7.4×10 ⁻⁵	5.8×10 ⁻⁵	8.7×10 ⁻⁵	3.4×10 ⁻⁵
アイソット衝撃値	J/m	46	42	60	93	44	27	81	44
耐熱変形性	-	○	○	○	×	○	○	△	○
AES接着性	-	×	×	×	○	○	○	○	○
表面外観	-	○	○	×	○	○	○	○	×

(註) 樹脂-1* : 熱可塑性樹脂(A)-1

【0040】

【発明の効果】以上述べたことから明らかな様に、本発明によれば、剛性、温度変化に対する寸法安定性、耐衝撃性及び耐熱変形性に優れ、又接着剤なしで耐熱性組成物(AES)との優れた接着性が得られ、成形品表面外観も良好であり、熱収縮による変形が少なく、耐衝撃性に優れた多層成形用樹脂組成物、および該組成物を基材として耐候性組成物(AES)を被覆してなる多層成形

体を提供することができる。

【手続補正書】

【提出日】平成13年1月12日(2001. 1. 12)

* 【補正方法】変更

【補正内容】

【手続補正1】

【発明の名称】

多層成形用樹脂組成物及び多

【補正対象書類名】明細書

層成形品

【補正対象項目名】発明の名称

*

フロントページの続き

(51) Int. Cl.

識別記号

F I

ターマコード(参考)

C 0 8 L 25/14

C 0 8 L 25/14

E 0 4 D 13/064

5 0 1

E 0 4 D 13/064

5 0 1 J

Fターム(参考) 4F100 AG00A AK01A AK01B AK01C

AK07 AK11 AK11A AK11B

AK11C AK12 AK25A AK27B

20

AK27C AK28H AK62 AK75

AL01A AL01B AL01C AL04A

AL04B AL04C AL05A AL05B

AL05C AN00A AN00B AN00C

AT00A BA02 BA03 BA06

BA07 BA10B BA10C DC21

DE01 DE01A DG01A GB07

JB16A JB16B JB16C JJ03

JK07A JK07B JK07C JK10

JL04 JL09B JL09C YY00A

30

4J002 BC07X BN12W BN16W BN21W

DL006 DL007 FA046 FD016

GF00 GL00